

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-193312

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月21日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I
C 0 8 F 214/28		C 0 8 F 214/28
214/18		214/18
222/06		222/06
C 0 8 J 7/04	CEW	C 0 8 J 7/04 CEWL
C 0 9 D 127/12		C 0 9 D 127/12
審査請求 未請求 請求項の数34 OL (全 17 頁) 最終頁に続く		
(21) 出願番号	特願平10-294099	(71) 出願人 390023674
(22) 出願日	平成10年(1998)10月15日	イー・アイ・デュボン・ドウ・ヌムール・ アンド・カンパニー E. I. DU PONT DE NEMO URS AND COMPANY アメリカ合衆国、デラウェア州、ウィルミ ントン、マーケット・ストリート 1007
(31) 優先権主張番号	6 0 / 0 6 2 , 3 3 8	(72) 発明者 ロバート クレイトン ウェランド
(32) 優先日	1997年10月15日	アメリカ合衆国 19807 デラウェア州
(33) 優先権主張国	米国 (U S)	ウィルミントン トワッデル ミル ロー ド 510
(31) 優先権主張番号	6 0 / 0 9 1 , 1 1 1	(74) 代理人 弁理士 谷 義一 (外3名)
(32) 優先日	1998年6月29日	
(33) 優先権主張国	米国 (U S)	
		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無水マレイン酸またはマレイン酸とフッ素化されたオレフィンとの共重合体

(57) 【要約】

【課題】 フッ素化されたオレフィンと無水マレイン酸または酸の共重合体およびその製造方法の提供

【解決手段】 (a) ヘキサフルオロプロピレン少なくとも1モルパーセントと；(b) テトラフルオロエチレン、フッ化ビニル、トリフルオロエチレン、エチレン、クロロトリフルオロエチレン、およびフッ化ビニリデンの1つ以上を少なくとも合計で1モル%と；(c) 無水マレイン酸、マレイン酸、無水ジクロロマレイン酸またはジクロロマレイン酸の1つ以上を合計で0.03から約5モル%とから誘導される反復単位を含むことを特徴とするポリマー。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) ヘキサフルオロプロピレン少なくとも1モルパーセントと；

(b) テトラフルオロエチレン、フッ化ビニル、トリフルオロエチレン、エチレン、クロロトリフルオロエチレン、およびフッ化ビニリデンの1つ以上を少なくとも合計で1モル%と；

(c) 無水マレイン酸、マレイン酸、無水ジクロロマレイン酸またはジクロロマレイン酸の1つ以上を合計で0.03から約5モル%とから誘導される反復単位を含むことを特徴とするポリマー。

【請求項2】 ヘキサフルオロプロピレンから誘導される前記反復単位が前記反復単位の少なくとも約30モルパーセントであることを特徴とする請求項1に記載のポリマー。

【請求項3】 非晶質であることを特徴とする請求項2のポリマー

【請求項4】 (b) がテトラフルオロエチレンのみから誘導されることを特徴とする請求項1に記載のポリマー。

【請求項5】 (b) がフッ化ビニリデンのみから誘導されることを特徴とする請求項1に記載のポリマー。

【請求項6】 (b) がテトラフルオロエチレンおよびフッ化ビニリデンから誘導されることを特徴とする請求項1に記載のポリマー。

【請求項7】 3, 3, 3-トリフルオロプロペン、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン、4-ブromo-3, 3, 4, 4-テトラフルオロ-1-ブテン、

$\text{CH}_2 = \text{CHO}(\text{C}=\text{O})\text{R}^2$  (ここで $\text{R}^2$ は1個から8個の炭素原子を含有するパーフルオロ-n-アルキル基である)、

$\text{CH}_2 = \text{CHR}^3$  (ここで $\text{R}^3$ は1個から8個の炭素原子を含有するパーフルオロ-n-アルキル基である)、

$\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{C}=\text{O})\text{OR}^4$  (ここで $\text{R}^4$ は $\text{C}_n\text{F}_x\text{H}_y$ であり、 $x+y=2n+1$ および $n$ は1から8である)、

クロロトリフルオロエチレン、

$\text{CF}_2 = \text{CFR}^5$  (ここで $\text{R}^5$ は必要に応じて1つ以上のエーテル基、1つのシアノ基、または1つのフッ化スルホニル基の1つ以上を含有してもよいパーフルオロアルキル基である)、

パーフルオロ(2-メチレン-4-メチル-1, 3-ジオキソラン)、

パーフルオロ(1, 3-ジオキソール)、

パーフルオロ(2, 2-アルキル置換-1, 3-ジオキソール)、

4, 5-ジフルオロ-2, 2-ビス(トリフルオロメチル)-1, 3-ジオキソール、

$\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF} =$

$\text{CF}_2$ 、

$\text{F}_2\text{C}=\text{CF}(\text{CF}_2)_p\text{OCF}=\text{CF}_2$  (ここで $p$ は1または2である)、および、

$\text{F}_2\text{C}=\text{CFOR}^7$  (ここで $\text{R}^7$ は1個から10個の炭素原子を含有するアルキル基またはハロゲン置換アルキル基であり、および必要に応じて炭素原子の間に1つ以上のエーテル酸素原子を含有してもよい)、から誘導される1つ以上の追加の反復単位をさらに含むことを特徴とする請求項1に記載のポリマー。

【請求項8】 前記追加の反復単位がそれぞれ前記ポリマーの10モルパーセント以下であり、および追加の反復単位の総量が約15モルパーセント未満であることを特徴とする請求項7に記載のポリマー。

【請求項9】 (c) が前記反復単位の約0.1から約2モルパーセントであることを特徴とする請求項1に記載のポリマー。

【請求項10】 ヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレン、

および無水マレイン酸またはマレイン酸；ヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、および無水マレイン酸またはマレイン酸；およびヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン、および無水マレイン酸またはマレイン酸の共重合体であることを特徴とする請求項1に記載のポリマー。

【請求項11】 (c) がマレイン酸から誘導され、および部分的にまたは完全に塩の形態であることを特徴とする請求項1に記載のポリマー。

【請求項12】 (b) がテトラフルオロエチレンおよびフッ化ビニルから誘導されることを特徴とする請求項1に記載のポリマー。

【請求項13】 (b) がテトラフルオロエチレンおよびエチレンから誘導されることを特徴とする請求項1に記載のポリマー。

【請求項14】 (b) がトリフルオロエチレンから誘導されることを特徴とする請求項1に記載のポリマー。

【請求項15】 (b) がテトラフルオロエチレンおよびトリフルオロエチレンから誘導されることを特徴とする請求項1に記載のポリマー。

【請求項16】 (a) テトラフルオロエチレンまたはクロロトリフルオロエチレンの少なくとも1モルパーセント；

(b) 以下の化合物の少なくとも1モルパーセント；エチレン、

式 $\text{F}_2\text{C}=\text{CFOR}^1$ の化合物 (ここで $\text{R}^1$ は1個から10個の炭素原子を含有するアルキル基またはハロゲン置換のアルキル基であり、および必要に応じてパーフルオロアルキレンまたはパーフルオロアルキルセグメントの間に1個以上のエーテル酸素原子を含有してもよい)、

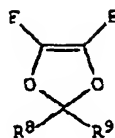
パーフルオロ(2-メチレン-4-メチル-1, 3-ジ

オキシラン)、

$F_2C=CF(CF_2)_pOCF=CF_2$  (ここでpは1または2である)、

および下式の化合物

【化1】



(I)

(ここでR<sup>8</sup> およびR<sup>9</sup> は、それぞれ独立にフッ素または1個から4個の炭素原子を含有するパーフルオロアルキル基である)、および

(c) 無水マレイン酸、マレイン酸、無水ジクロロマレイン酸、またはジクロロマレイン酸の1つ以上を0.03から約10モルパーセントから誘導される反復単位を含むことを特徴とするポリマー。

【請求項17】 (b) が $F_2C=CFOR^1$  から誘導される反復単位であり、およびR<sup>1</sup> がパーフルオロ-n-アルキル基であることを特徴とする請求項16に記載のポリマー。

【請求項18】 R<sup>1</sup> がトリフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、またはパーフルオロプロピル基であることを特徴とする請求項17に記載のポリマー。

【請求項19】 (b) がエチレンから誘導される反復単位であることを特徴とする請求項16に記載のポリマー。

【請求項20】 (c) が前記反復単位の約0.1から約2モルパーセントであることを特徴とする請求項16に記載のポリマー。

【請求項21】 (c) がマレイン酸から誘導され、および部分的にまたは完全に塩の形態であることを特徴とする請求項16に記載のポリマー。

【請求項22】 テトラフルオロエチレン30~98.95モルパーセント、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)1~69モルパーセント、およびマレイン酸または無水マレイン酸0.03から10モルパーセント; テトラフルオロエチレン90~99モルパーセント、パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)1~9モルパーセント、および無水マレイン酸またはマレイン酸0.03から10モルパーセント; テトラフルオロエチレン30~68.95モルパーセント、エチレン30~70モルパーセント、および無水マレイン酸またはマレイン酸0.1~10モルパーセント; または、テトラフルオロエチレン5~50モルパーセント、4,5-ジフルオロ-2,2-ビス(トリフルオロメチル)-1,3-ジオキソール40から95モルパーセント、および無水マレイン酸またはマレイン酸0.05~5のモルパーセント; の共重合体であることを特徴とする請求項16に記

載のポリマー。

【請求項23】 (b) が(1)から誘導される反復単位であり、およびR<sup>8</sup> およびR<sup>9</sup> が双方ともトリフルオロメチル基であることを特徴とする請求項16に記載のポリマー。

【請求項24】 フッ化ビニル、トリフルオロエチレン、

3,3,3-トリフルオロプロペン、

2,3,3,3-テトラフルオロプロペン、

10 4-ブromo-3,3,4,4-テトラフルオロ-1-ブテン、

$CH_2=CHO(C=O)R^2$  (ここでR<sup>2</sup> は1個から8個の炭素原子を含有するパーフルオロ-n-アルキル基である)、

$CH_2=CHR^3$  (ここでR<sup>3</sup> は1個から8個の炭素原子を含有するパーフルオロ-n-アルキル基である)、

$CH_2=CH(C=O)OR^4$  (ここでR<sup>4</sup> はC<sub>n</sub>F<sub>x</sub>H<sub>y</sub>であり、x+y=2n+1およびnは1から8である)、

20 クロロトリフルオロエチレン、

$CF_2=CFR^5$  (ここでR<sup>5</sup> は必要に応じて1つ以上のエーテル基、1つのシアノ基、または1つのフッ化スルホニル基を含有してもよいパーフルオロアルキル基である)、または $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_2F$ 、から誘導される1つ以上の反復単位をさらに含むことを特徴とする請求項16に記載のポリマー。

【請求項25】 本質的に非水性の重合系中でのフリーラジカル重合によるフルオロオレフィンを含む無水マレイン酸、マレイン酸、無水ジクロロマレイン酸、またはジクロロマレイン酸の共重合体の製造方法であって、その改善点が、式R<sup>6</sup>CO<sub>2</sub>H、ここでR<sup>6</sup> は1個から6個の炭素原子を含有するパーフルオロアルキル基であり、液体または超臨界の二酸化炭素、または液体または超臨界のヘキサフルオロプロピレンの1つ以上を溶媒として用いることを具備することを特徴とするプロセス。

【請求項26】 前記溶媒がR<sup>6</sup>CO<sub>2</sub>Hであることを特徴とする請求項25に記載の方法。

【請求項27】 R<sup>6</sup> がトリフルオロメチル基であることを特徴とする請求項26に記載の方法。

【請求項28】 前記溶媒が液体または超臨界の二酸化炭素であることを特徴とする請求項25に記載の方法。

【請求項29】 前記溶媒が液体または超臨界のヘキサフルオロプロピレンであることを特徴とする請求項25に記載の方法。

【請求項30】 100℃より上の温度において実行されることを特徴とする請求項29に記載の方法。

【請求項31】 被覆された基体であって、ここでその被膜が、

(a) (i) ヘキサフルオロプロピレン少なくとも1モ

ルパーセントと；

(i i) テトラフルオロエチレン、フッ化ビニル、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、エチレンおよびフッ化ビニリデンの1つ以上を合計で少なくとも1モルパーセントと；

(i i i) 無水マレイン酸、マレイン酸、無水ジクロロマレイン酸、またはジクロロマレイン酸の1つ以上を合計で0.03から約5モルパーセントとから誘導される反復単位を含むポリマー、および

(b) (i) テトラフルオロエチレンを少なくとも1モルパーセント；

(i i) 以下の化合物の少なくとも1モルパーセント：エチレン、

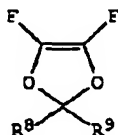
式 $F_2C=CFOR^1$ （ここで $R^1$ は1個から10個の炭素原子を含有するアルキル基またはハロゲン置換のアルキル基であり、および必要に応じてパーフルオロアルキレンまたはパーフルオロアルキルセグメントの間に1個以上のエーテル酸素原子を含有してもよい）、

パーフルオロ（2-メチレン-4-メチル-1,3-ジオキサラン）、

式 $F_2C=CF(CF_2)_pOCF=CF_2$ （ここで $p$ は1または2である）、

および下式の化合物

【化2】



(I)

（ここで $R^8$  および $R^9$  は、独立にフッ素または1個から4個の炭素原子を含有するパーフルオロアルキル基である）；および、

(i i i) 無水マレイン酸、マレイン酸、無水ジクロロマレイン酸、またはジクロロマレイン酸の1つ以上を0.03から約10モルパーセントから誘導される反復単位を含むポリマーで構成される群から選択されることを特徴とする被覆された基体。

【請求項32】 請求項31の被覆された基体とその基体上の被膜に接着した追加の基体を含むことを特徴とする複合材構造。

【請求項33】 (a) (i) ヘキサフルオロプロピレン少なくとも1モルパーセントと；

(i i) テトラフルオロエチレン、フッ化ビニル、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、エチレンおよびフッ化ビニリデンの1つ以上を合計で少なくとも1モルパーセントと；

(i i i) 無水マレイン酸、マレイン酸、無水ジクロロマレイン酸、またはジクロロマレイン酸の1つ以上を合計で0.03から約5モルパーセントとから誘導され

る反復単位を含むポリマー、および

(b) (i) テトラフルオロエチレンまたはクロロトリフルオロエチレン少なくとも1モルパーセント；

(i i) 以下の化合物の少なくとも1モルパーセント：エチレン、

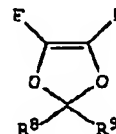
式 $F_2C=CFOR^1$ の化合物（ここで $R^1$ は1個から10個の炭素原子を含有するアルキル基またはハロゲン置換のアルキル基であり、および必要に応じてパーフルオロアルキレンまたはパーフルオロアルキルセグメントの間に1個以上のエーテル酸素原子を含有してもよい）、

パーフルオロ（2-メチレン-4-メチル-1,3-ジオキサラン）、

式 $F_2C=CF(CF_2)_pOCF=CF_2$ （ここで $p$ は1または2である）、

および下式の化合物

【化3】



(II)

（ここで $R^8$  および $R^9$  は、独立にフッ素または1個から4個の炭素原子を含有するパーフルオロアルキル基である）；および、

(i i i) 無水マレイン酸、マレイン酸、無水ジクロロマレイン酸、またはジクロロマレイン酸の1つ以上を0.03から約10モルパーセントとから誘導される反復単位を含むポリマーからなる群から選択されるポリマーおよび熱可塑性ポリマーの熔融混合物。

【請求項34】 (a) フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、またはクロロトリフルオロエチレン少なくとも1モルパーセントと；

(b) 無水マレイン酸、マレイン酸、無水ジクロロマレイン酸、またはジクロロマレイン酸の1つ以上を0.03から約10モルパーセントとから誘導される反復単位を含むことを特徴とするポリマー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 無水マレイン酸、マレイン酸、無水ジクロロマレイン酸、またはジクロロマレイン酸と、フッ素化されたオレフィンとの新規の共重合体を、過フッ素化されたアルキルカルボン酸あるいは液体または超臨界の二酸化炭素またはヘキサフルオロプロピレンのような溶媒の存在下で非水系の媒質中のフリーラジカル重合により調製した。

【0002】

【従来の技術】 フッ素化されたポリマーは商業の重要な品目であり、たとえば、それらの熱的および化学的抵抗

性、およびそれらのしばしば異常な表面特性について特に注目されている。しかし、(たとえば基体に対する低い接着力のような)これらの異常な特性はしばしばそれら自身がこれらのポリマーの使用において問題点ともなるので、改質された特性を有するフッ素化されたポリマー(および共重合体)は常に求められている。

【0003】一定の官能基、特に極性の官能基がフルオロポリマーの特性を改質できることが知られているが、他の望ましい特性を犠牲にすることなしにこれらの基をフルオロポリマー中へ組み込むことは、種々の理由によりしばしば困難である。たとえば、必要とされるモノマーがフッ素化されたモノマーと共重合しないか、または共重合において他の望ましくない効果をもたらす、あるいは極性基を含有するモノマーの組み込みが得られるポリマーの化学的および/または熱的な安定性に不利に作用する可能性がある。そのような重合に対して無水マレイン酸またはマレイン酸が望ましいモノマーであることが知られているとはいえ、フルオロポリマー中へのこれらのモノマーの組み込みに対する実用的な方法は今まで欠けており、したがってそのようなポリマーの調製および使用は棚上げにされてきた。

【0004】比較的高い割合のフッ素化されたオレフィン、特に高度にフッ素化されたオレフィン、を含有するポリマーは、MANを用いて共重合することにより形成されるよりはむしろ、一般にMAN(またはMAN共重合体)を用いてグラフトされてきた。たとえば、M. Miller等のJ. Appl. Polym. Sci.、第14巻、257~266ページ(1970)、ドイツ特許公開第4,210,594号公報、米国特許第5,576,106号、第4,506,035号、オーストラリア特許第550,961号、および欧州特許公開第761,757号公報および第650,987号公報を参照されたい。これらの参照の多くはそうようにグラフトされたポリマーの使用についてもまた記載しており、それらはここでのポリマーにもまた適用できる。

#### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】熱的および化学的抵抗性、および異常な表面特性を有するフッ素化されたポリマーの、たとえば基体への低い接着性などの使用時に問題点と成り得る性質を改質することができれば、上記の有用な特性を発揮するのに非常に有用である。本発明はこの問題点を解決する共重合体を提供する。

【0006】上記の問題点を解決するために、極性の官能基を用いることが有効であることは知られているが、現在までその官能基を組み込む実用的な方法がなかった。本発明は、極性官能基をフッ素化されたポリマーに導入する実用的な方法もまた提供する。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は第1のポリマーに関し、前記第1のポリマーが：

(a) ヘキサフルオロプロピレン少なくとも1モル%と；

(b) テトラフルオロエチレン、フッ化ビニル、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、エチレン、およびフッ化ビニリデンの1つ以上を合計で少なくとも1モル%と；

(c) 無水マレイン酸、マレイン酸、無水ジクロロマレイン酸またはジクロロマレイン酸の1つ以上を合計0.03から約5モル%とから誘導される反復単位を含むことを特徴とする。

【0008】本発明は第2のポリマーに関し、前記第2のポリマーが：

(a) テトラフルオロエチレンまたはクロロトリフルオロエチレン少なくとも1モル%と；

(b) 以下の化合物の少なくとも1モル%：

エチレン、式 $F_2C=CFOR^1$ (ここで $R^1$ は1個から10個の炭素原子を含有するアルキル基またはハロゲン置換アルキル基であり、および必要に応じてパーフルオロアルキレンまたはパーフルオロアルキルセグメントの間に1つ以上のエーテル酸素原子を有してもよい)、パーフルオロ(2-メチレン-4-メチル-1,3-ジオキソラン)、 $F_2C=CF(CF_2)_pOCF=CF_2$ (ここでpは1または2である)および(I)の化合物と(ここで $R^8$ および $R^9$ はそれぞれ独立にフッ素または1個から4個の炭素原子を含有するパーフルオロアルキル基である。)；

#### 【0009】

##### 【化4】



(I)

【0010】(c) 無水マレイン酸、マレイン酸、無水ジクロロマレイン酸、またはジクロロマレイン酸の1つ以上を0.03から約10モル%とから誘導される反復単位を含むことを特徴とする。

【0011】本発明は第3のポリマーに関し、前記第3のポリマーが：

(a) フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、またはクロロトリフルオロエチレン少なくとも1モル%と；

(b) 無水マレイン酸、マレイン酸、無水ジクロロマレイン酸、またはジクロロマレイン酸の1つ以上を0.03から約10モル%とから誘導される反復単位を含むことを特徴とする。

【0012】同様にここで開示されるものは、本質的に非水系の重合システム中でのフリーラジカル重合によるフルオロオレフィンを伴う無水マレイン酸、マレイン酸、無水ジクロロマレイン酸またはジクロロマレイン酸

の共重合体の製造のためのプロセスであり、ここでその改善点は、式 $R^6$  COOHの化合物（ここで、 $R^6$  は1個から6個の炭素原子を含有するパーフルオロアルキル基）、液体または超臨界の二酸化炭素、あるいは液体または超臨界のヘキサフルオロプロピレンの1つ以上をを溶媒として用いることを具備する。

【0013】さらに開示されるものは、ここで開示された組成物を用いて被覆される被覆された基体、前記被覆された基体に接着された追加の基体を加えた前記被覆された基体を含む複合材構造、およびここで開示された組成物を有する熱可塑性樹脂の溶融配合物である。

【0014】

【発明の実施の形態】マレイン酸(MAC)、無水マレイン酸(MAN)、無水ジクロロマレイン酸(DCMAN)、またはジクロロマレイン酸(DCMAC)（または集合的にMA）をフッ素化されたオレフィンから誘導されたポリマー中に組み込むことのためのここで開示するプロセスは、そのようなフッ素化されたオレフィンを非水系システム中でフリーラジカル重合するための先行技術のプロセスに類似している。MAの好ましいモノマーはMACおよびMANである。

【0015】フッ素化されたオレフィンとは、少なくとも1つのビニル基の水素原子がフッ素原子で置換されるものの化合物を意味する。したがって、有用なフッ素化されたオレフィンは、テトラフルオロエチレン(TFE)、クロロトリフルオロエチレン(CTFE)、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)、フッ化ビニリデン(VF2)、フッ化ビニル(VF)、トリフルオロビニルメチルエーテル、パーフルオロ(メチルビニルエーテル)(PMVE)、パーフルオロ(エチルビニルエーテル)(PEVE)、およびパーフルオロ(プロピルビニルエーテル)(PPVE)を含むが、3, 3, 3-トリフルオロプロペンおよびビニルトリフルオロメチルエーテルのようなオレフィンを含まない。

【0016】ここで、MACが用いられるところのいかなる組成物またはプロセスにおいても、同一の必要および望ましい割合において、フマル酸が置換してもよい。

【0017】ここで、“から誘導される反復単位”とは、明示された反復単位（およびそれらを誘導したモノマー）がフルオロポリマー中に付加重合により、およびたとえばグラフトすることによらずに組み込まれたことを意味する。すでに存在するポリマー上にMANのような化合物をグラフトすることは、異なる構造を有するポリマーを与える。一般に、フルオロポリマー上にグラフトされたMAN部分はポリマーの側鎖であり、主たるポリマー鎖の一部ではない。

【0018】非水系システム中でのそのようなモノマーのフリーラジカル的に重合された重合（および共重合）は知られており、たとえば、米国特許第5, 637, 6

63号、W. Gerhartz等の編集した、Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry、第A11巻、VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1988、393～429ページ、およびH. Mark等の編集した、Encyclopedia of Polymer Science and Engineering、第16巻、John Wiley & Sons, New York, 1989、577～648ページを見よ。それらの全ては参照により本明細書の一部をなすものとする。そのような重合システムの条件は、作成されているポリマー中にMAを組み込むために著しく変更する必要がなく、ただ1つ以上の上述した溶媒および、もちろん、1つ以上のMAN、MAC、DCMAN、またはDCMACを含むだけである。非水系システムとは、重合プロセス中に別個の主に水性の相が有意の量で存在しないこと、および好ましくは全く存在しないことを意味する。なぜならMACおよびDCMACは水に可溶であるので、水性の相が存在するときにはそれらはフッ素化されたモノマーと容易には共重合しない。同様に、水が存在するときには、MANまたはDCMANはそれぞれMACまたはDCMACに容易に変換される。逆に、もし重合がより高い温度において実行されるならば、MACまたはDCMACはそれぞれMANまたはDCMANに脱水される可能性がある。

【0019】この重合プロセスにおける溶媒とは、MANおよび/またはMACおよび/またはDCMANおよび/またはDCMAC、他のモノマー、および開始剤（単数または複数）を同一相内に著しい程度まで溶解する材料を意味する。これらの条件下での所望のMA共重合体の製造が、これらの溶解性条件が満たされたことの証拠である。もちろん、溶媒は好ましくは、過度の連鎖移動または重合の早すぎる停止をもたらすようにして、重合を有意に妨げてはならない。生成物ポリマーをいかなる有意な程度でも溶解する必要はない。このように非水系の重合は、全ての成分および生成物ポリマーがプロセスの媒質中に可溶である真の溶液重合であってもよく、あるいはそれは、いくつかのまたは全ての出発材料、および特に生成物ポリマーが重合媒質中にそれほど可溶ではない乳化、スラリー、または分散重合であってもよい。 $R^6$  がパーフルオロ $n$ -アルキルであることが好ましく、およびそれがトリフルオロメチル基であることがより好ましい。100℃を超える重合温度において、および[もしそれが他のモノマー（単数または複数）と共重合するならば]ヘキサフルオロプロピレンがコモノマーとして許容されるときに、溶媒は、超臨界のヘキサフルオロプロピレン、または超臨界のヘキサフルオロプロピレンおよびトリフルオロ酢酸（より好ましくは約1体積パーセントのトリフルオロ酢酸）の組み合わせであることが好ましい。

【0020】上述のように、MA共重合体のフリーラジカルで触媒された調製において慣用の条件を用いてもよい。たとえば、有用な開始剤は、 $NF_3$ 、ビス(4- $t$

ーブチルシクロヘキシル) パーオキシジカーボネート、パーフルオロプロピオン酸パーオキシド、イソ酪酸パーオキシド、および  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)(\text{C}=\text{O})\text{OO}(\text{C}=\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$  を含む。これらをそれらの“通常の”使用温度において利用してもよい。そのプロセスはバッチ、半バッチ、または連続のようないかなる慣用の方法において行われてもよい。高いHFP含有率のポリマー、特にTFEおよび/またはVF2との共重合体であり、および非晶質であるそれらに対しては、米国特許第5,637,663号に記載された手順を用いてもよい。もちろん、ここでHFPはMAに対する溶媒として機能するだけでなく、重合されるモノマーの1つでもある。実際、もしHFPを溶媒として用いたならば、しばしばポリマー中に組み込まれるモノマーとしてもまた機能する。プロセス中に、溶媒の任意のものに対して、MAを溶液として添加してもよい。

【0021】 充分なMAを重合媒質に対して添加して、得られるポリマー中の所望の量のMAを保証しなければならない。任意の特定のポリマー組み込みのために必要とされる量は、重合条件および重合されるモノマー（複20数）（およびそれらの比）に依存して変化するであろうが、一般的に知られているように、重合媒質中のMAの増加は通常ポリマーに組み込まれたMAの量の増大をもたらす。第1のポリマーは約0.1から約2モルパーセントのMA由来の反復単位を含有することが好ましい。第2のポリマーは約0.03から約5モルパーセントのMA由来の反復単位を、より好ましくは約0.1から約2モルパーセントのMA由来の反復単位を含有することが好ましい。

【0022】 MA由来の反復単位を含有する多くのポリマーがMANからMAC単位へ、あるいはDCMANからDCMAC単位へ可逆的に変更できることが、当該技術において知られている。強く水をはじくポリマーについてはこれはしばらくかかるが、水にさらすことにより酸無水物は2価酸へと変換することができる。反対に、特に水が無い状態において加熱することによって、2価酸を酸無水物へと変換することができる。酸無水物または2価酸のいずれも、適切な量の金属水酸化物または水酸化アンモニウムのような塩基の反応によって、1塩基のまたは2塩基の塩に変換されてもよい。もちろん、いくらかのMACまたはDCMAC基のみが1塩基の塩に変換されてもよく、あるいはいくらかが1塩基の塩の形態にありおよびいくらかが2塩基の塩の形態にあってもよい。その塩は、適切な量の酸との反応により2価酸へともとの状態に変換されてもよい。その酸は好ましくはポリマーのMACまたはDCMACのカルボキシル基よりも強い酸である。

【0023】 重合プロセス中に、MAは断続的にまたはプロセスの一部の間のみに添加され、あるいはMAの量

を変化させるので、ポリマー中のMAの量が必ずしも均一でなくしてもよいし、およびいくつかの場合においては、いくつかのポリマーは全くMAを含有しなくてもよい。このようにして、バルクのポリマーの接着剤（以下を見よ）として機能することができるMAを含有するポリマー部分が製造される。

【0024】 ここで、第1のポリマーは、HFPおよび1つ以上のTFE、VF2、トリフルオロエチレン(TF3)、エチレン(E)、およびフッ化ビニル(VF)から誘導される反復単位を含有しなければならない。そのようなポリマーにおいて、そのポリマーが少なくとも約20モルパーセントのHFPから誘導される反復単位を含有することが好ましく、より好ましくは少なくとも約30モルパーセントを含有する。HFP反復単位は $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-$ である。このポリマーが非晶質であることもまた好ましい。非晶質とは、示差走査熱分析で測定したときに、35℃より上で1J/gより大きな融解熱を有する融解遷移が無いことを意味する。TFEまたはVF2から誘導される反復単位が存在するとき、それぞれが反復単位の少なくとも約10モルパーセント存在することが好ましい。TFEから誘導される反復単位は、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ であり、VF2から誘導される反復単位は $-\text{CF}_2\text{CH}_2-$ であり、Eから誘導される反復単位は $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ であり、TF3から誘導される反復単位は $-\text{CFHCF}_2-$ であり、CTFEから誘導される反復単位は $-\text{CF}_2\text{CFCF}_2-$ であり、およびVFから誘導される反復単位は $-\text{CFHCH}_2-$ である。別の好ましい形態において、1つ以上の3,3,3-トリフルオロプロペン、2,3,3,3-テトラフルオロプロペン、4-ブromo-3,3,4,4-テトラフルオロ-1-ブテン、 $\text{CH}_2=\text{CHO}(\text{C}=\text{O})\text{R}^2$ （ここで $\text{R}^2$ は1個から8個の炭素原子を含有するパーフルオロ-n-アルキル基である）、 $\text{CH}_2=\text{CHR}^3$ （ここで $\text{R}^3$ は1個から8個の炭素原子を含有するパーフルオロ-n-アルキル基である）、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{C}=\text{O})\text{OR}^4$ （ここで $\text{R}^4$ は $\text{C}_n\text{F}_x\text{H}_y$ であり、 $x+y=2n+1$ およびnは1から8である）、クロロトリフルオロエチレン、 $\text{CF}_2=\text{CFR}^5$ （ここで $\text{R}^5$ は、必要に応じて1つ以上のエーテル基、1つのシアノ基または1つフッ化スルホニル基を1つ以上含有してもよいパーフルオロアルキル基である）、パーフルオロ(2-メチレン-4-メチル-1,3-ジオキソラン)、パーフルオロ(1,3-ジオキソール)、パーフルオロ(2,2-アルキル置換-1,3-ジオキソール)、4,5-ジフルオロ-2,2-ビス(トリフルオロメチル)-1,3-ジオキソール、または $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}(\text{CF}_2)_p\text{OCF}=\text{CF}_2$ （ここでpは1または2である）、および $\text{F}_2\text{C}=\text{CFOR}^7$ （ここで $\text{R}^7$ は1個から10個の炭素原子を含有するアルキル基

またはハロゲン置換アルキル基であり、および必要に応じて炭素原子の間に1つ以上のエーテル酸素原子を含有してもよい) から誘導される1つ以上の他の反復単位を第1のポリマーがさらに含んでもよい。

【0025】第1のポリマー内の、1つ以上の“他の”モノマーから誘導された反復単位の存在は好ましくはそれぞれ約10モルパーセント以下であり、およびまた好ましくはそれぞれ約2モルパーセント以下であり、およびまたより好ましくは他のモノマーの総量は約15モルパーセント未満である。

【0026】好ましい第1のポリマー (モルパーセント) : HFP (30~70) / TFE (30~70) / MA (0.1~2) ; HFP (30~70) / TFE (1~50) / VF2 (1~50) / MA (0.1~2) ; HFP (40~70) / VF2 (30~60) / MA (0.1~2)。

【0027】第2のポリマーは、少なくとも1モルパーセントのTFEから誘導された反復単位を、好ましくは少なくとも約40モルパーセントの前述の反復単位を含有する。それ第2のポリマーは、少なくとも1モルパーセント、好ましくは少なくとも約40モルパーセントのエチレン ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ) から誘導される反復単位を、あるいは、好ましくはそのポリマーが熱可塑性である場合においては約1から約5モルパーセントの、またはそのポリマーがエラストマーである場合においては少なくとも30モルパーセントの式  $\text{F}_2\text{C}=\text{CFOR}^1$  から誘導された反復単位を含有する。エチレンまたは  $\text{F}_2\text{C}=\text{CFOR}^1$  のいずれか (両方ではない) がポリマー中に存在することが好ましい。  $\text{F}_2\text{C}=\text{CFOR}^1$  を含有する好ましいポリマーにおいて、  $\text{R}^1$  はアルキル基 (より好ましくは  $n$ -アルキル基)、またはパーフルオロアルキル基 (より好ましくはパーフルオロ- $n$ -アルキル基) であり、および特に好ましくはトリフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、またはパーフルオロプロピル基である。

【0028】具体的な好ましい第2のポリマーは (カッコ内はモルパーセント) : TFE (30~98.95) / パーフルオロ (アルキルビニルエーテル) (1~69) / MA (0.03~10) ; TFE (30~69) / パーフルオロ (プロピルビニルエーテル) (1~9) / MA (0.03~5) ; TFE (30~68.95) / エチレン (30~70) / MA (0.1~10) ; および TFE (5~50) / 4,5-ジフルオロ-2,2-ビス (トリフルオロメチル) -1,3-ジオキソール (40~95) / MA (0.05~5) である。

【0029】第2のポリマー中に存在する追加の反復単位は、1つ以上のフッ化ビニル、トリフルオロエチレン、3,3,3-トリフルオロプロペン、2,3,3,3-テトラフルオロプロペン、4-ブromo-3,3,4,4-テトラフルオロ-1-ブテン、  $\text{CH}_2=\text{CHO}$

( $\text{C}=\text{O}$ )  $\text{R}^2$  (ここで  $\text{R}^2$  は1個から8個の炭素原子を含有するパーフルオロ- $n$ -アルキル基である)、  $\text{CH}_2=\text{CHR}^3$  (ここで  $\text{R}^3$  は1個から8個の炭素原子を含有するパーフルオロ- $n$ -アルキル基である)、  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{C}=\text{O})\text{OR}^4$  (ここで  $\text{R}^4$  は  $\text{C}_n\text{F}_x\text{H}_y$  であり、  $x+y=2n+1$  および  $n$  は1から8である)、クロロトリフルオロエチレン、  $\text{CF}_2=\text{CFR}^5$  (ここで  $\text{R}^5$  は、必要に応じて1つ以上のエーテル基、1つのシアノ基、または1つのスルホニル基を含有してもよいパーフルオロアルキル基である) または  $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$  である。

【0030】この中の第3のポリマー中にもまた他のモノマーから誘導される反復単位が存在してもよい。好ましいモノマーは、フッ化ビニル、トリフルオロエチレン、3,3,3-トリフルオロプロペン、2,3,3,3-テトラフルオロプロペン、4-ブromo-3,3,4,4-テトラフルオロ-1-ブテン、  $\text{CH}_2=\text{CHO}(\text{C}=\text{O})\text{R}^2$  (ここで  $\text{R}^2$  は1個から8個の炭素原子を含有するパーフルオロ- $n$ -アルキル基である)、  $\text{CH}_2=\text{CHR}^3$  (ここで  $\text{R}^3$  は1個から8個の炭素原子を含有するパーフルオロ- $n$ -アルキル基である)、  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{C}=\text{O})\text{OR}^4$  (ここで  $\text{R}^4$  は  $\text{C}_n\text{F}_x\text{H}_y$  であり、  $x+y=2n+1$  および  $n$  は1から8である)、クロロトリフルオロエチレン、  $\text{CF}_2=\text{CFR}^5$  (ここで  $\text{R}^5$  は、1つ以上のエーテル基、1つのシアノ基、または1つのスルホニル基を必要に応じて含有してもよいパーフルオロアルキル基である)、  $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 、パーフルオロ (2-メチレン-4-メチル-1,3-ジオキソラン)、パーフルオロ (1,3-ジオキソール)、パーフルオロ (2,2-アルキル置換-1,3-ジオキソール)、4,5-ジフルオロ-2,2-ビス (トリフルオロメチル) -1,3-ジオキソール、または  $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}(\text{CF}_2)_p\text{OCF}=\text{CF}_2$  (ここで  $p$  は1または2である)、および  $\text{F}_2\text{C}=\text{CFOR}^7$  (ここで  $\text{R}^7$  は1個から10個の炭素原子を含有するアルキル基またはハロゲン置換アルキル基であり、必要に応じて炭素原子の間に1つ以上のエーテル酸素原子を含有してもよい) を含む。

【0031】具体的な好ましい第3のポリマーはMACまたはMAN (0.1~10) / VF (90~99.9) ; MACまたはMAN (0.1~10) / VF2 (90~99.9) である。

【0032】上記のポリマーの任意のものにおいて、反復単位がマレイン酸から“誘導される”ときにはそれらは実際には無水マレイン酸から作成されてそして加水分解されてもよく、またはもし反復単位が無水マレイン酸から“誘導される”ならば、それらは実際にはマレイン酸から作成されてそして脱水されてもよく、および無水



ジクロロマレイン酸およびジクロロマレイン酸についても同様である。

【0033】MA（またはそれらの塩）を含有するポリマーは多くの用途において有用である。それらは2つの別個のフルオロポリマーの間の接着剤として、またはおそらくより重要なことには、フルオロポリマーと他のポリマー材料（たとえば熱可塑性樹脂）のような他の物質との間の接着剤として機能することができる。これを達成するためには、MA共重合体の層をフルオロポリマーまたは他の基体上に被覆して、そしてフルオロポリマーおよび他の基体の表面を一緒にする。もし他の熱可塑性樹脂がその基体ならば、それが好ましくは酸無水物および／またはカルボキシル基を反応することができる官能基を含有し、それによってより強い接着結合を形成する。ポリマー合成中に、MAを含有するあるいは含有しないポリマーの配合物が作成されてもよい（前文を見よ）。あるいはまた、MA共重合体はフルオロポリマー中に（溶融して）混合されて、それは次に別の物質に対してより良好に接着してもよく、あるいは結合されるべき2つの別のポリマー層の間の層として共押出されてもよい。MA共重合体および別のフルオロポリマーまたは別の熱可塑性樹脂の配合物はフルオロポリマーの表面の特性を変更することができる。たとえば、そのフルオロポリマーをより容易に濡らすことができる。そのような状況において、インクによるように、そのフルオロポリマーにより容易に印をつけることができるので、したがってラベリング材料として有用になる。

【0034】MAを含有するポリマーは、フルオロポリマーと他の種類のポリマーの間の相溶化剤として、配合物中で用いられてもよい。他の用途は被覆剤のためのポリマー、または架橋することができるポリマー、特にエラストマーを含む。

【0035】接着剤、相溶化剤としてのおよび他の用途のためのMAを含有するポリマーの使用は、類似の方法を用いて同一の結果を達成する他の種類のポリマーに対して当該技術において知られているように達成することができる。たとえば、スクリー押出機のような装置を用いて、ポリマーまたはポリマー配合物中に相溶化するポリマーを溶融混合することはよく知られている。いわゆる接着すなわち結合層の使用を含む類似の多層フィルムの押出もまた、よく知られている。

【0036】

【実施例】実施例において、別の方法で示されないかぎり、圧力は全てゲージ圧力である。

【0037】実施例において、以下の略記法が用いられる：

DSC — 示差走査熱分析

FC-40 — 主としてパーフルオロ（トリブチルアミン）

FC-75 — パーフルオロ（n-ブチルテトラヒド

ロフラン)

HFP — ヘキサフルオロプロピレン

HFPOdP —  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)(\text{C}=\text{O})\text{OO}(\text{C}=\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$

MAC — マレイン酸

MAN — 無水マレイン酸

Mn — 数平均分子量

Mw — 重量平均分子量

10 PBT — ポリ（ブチレンテレフタレート）

PDD — 4, 5-ジフルオロ-2, 2-ビス（トリフルオロメチル）-1, 3-ジオキソール

PET — ポリ（エチレンテレフタレート）

PEVE — パーフルオロ（エチルビニルエーテル）

PMVE — パーフルオロ（メチルビニルエーテル）

PPVE — パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）

rt — 室温

Tg — ガラス転移温度（遷移の midpoint として得た）

20 TGA — 熱重量分析

Tm — 融点（融解吸熱量の最高点として得た）

VF2 — フッ化ビニリデン

以下に例示したポリマーにおいて、無水マレイン酸の濃度をIR分光法によって最もしばしば見積もった。10 mlのエタノール中の0.1 gの無水コハク酸溶液が、0.102 mmのCaF<sub>2</sub>セル中で、1867 cm<sup>-1</sup>において1675 cm<sup>2</sup>/gおよび1790 cm<sup>-1</sup>において10,894 cm<sup>2</sup>/gの吸光係数を与えた。共重合された無水マレイン酸がエタノール性の無水コハク酸と同じ吸光係数を有することを仮定して、無水マレイン酸の濃度を見積もることができる。薄膜として冷間圧縮したときに、TFE/PPVE/MAの3元重合体は1896および1819 cm<sup>-1</sup>に、TFE/PDD/MAの3元重合体は1897および1822 cm<sup>-1</sup>に、およびTFE/E/MAの3元重合体は1857および1782 cm<sup>-1</sup>にピークを示した。TFE/PPVE/MAの場合において2363 cm<sup>-1</sup>の内部IR帯を用いてフィルムの厚さを測定し、一方TFE/PDD/MAおよびTFE/E/MAの場合においてフィルムの厚さはマイクロメーターを用いて測定された。13 mmのダイ中の0.1から0.2 gのサンプルに6.9 MPaから18.0 MPaの圧力を用いて達成された0.15 mmから0.25 mmの厚さにおいて、1782~1822 cm<sup>-1</sup>のより強い酸無水物帯は一般的にオフスケール(off scale)であり、MA濃度計算に用いられる1857から1897 cm<sup>-1</sup>のより弱い酸無水物帯を残す。TFE/PPVE/MA共重合体の場合において、計算の前にTeflon（登録商標）PFA対照試料のスペクトルを減算した。

50 【0038】（実施例1）慣用の流体中のモノマーの溶

## 解度

モノマーを可能性のある溶媒とともに攪拌し、そのモノマーが溶解するかあるいは実行不可能な高希釈に達する

## モノマー候補

## 室温における概略の溶解性

無水マレイン酸	> 50 g/100 ml	CF <sub>3</sub> COOH
	> 40 g/100 ml	CF <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> COOH
	< 1 g/1000 ml	CF <sub>2</sub> ClCCl <sub>2</sub> F
	< 1 g/1000 ml	パーフルオロ (n-ブチルテトラヒドロフラン)
	< 1 g/1000 ml	CF <sub>3</sub> CFHCFHCF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>
	< 1 g/1000 ml	CF <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> OCFHCF <sub>3</sub>
マレイン酸	> 10 g/100 ml	CF <sub>3</sub> COOH

(実施例2) ヘキサフルオロプロピレン中の無水マレイン酸の溶解性

## A. 液体のヘキサフルオロプロピレン中の無水マレイン酸

3 mLのビューセル(view cell)に0.0417 gの無水マレイン酸を装填した。液体のヘキサフルオロプロピレンを加えてセルを満たしそして加圧した。完全な溶解(推定のヘキサフルオロプロピレン中の約1重量%の無水マレイン酸)が、65℃および> 5.5 MPa、および、69℃および> 2.4 MPaにおいて観察された。

## 【0040】B. 液体のヘキサフルオロプロピレン中の無水マレイン酸/トリフルオロ酢酸

3 mLのビューセル(view cell)に0.050 gの無水マレイン酸および0.1298 gのトリフルオロ酢酸を装填した。液体のヘキサフルオロプロピレンを加えてセルを満たしそして加圧した。完全な溶解(推定のヘキサフルオロプロピレン中の約1.1重量%の無水マレイン酸および3.0重量%のトリフルオロ酢酸)が、23℃および> 700 kPaで発生するように見えた。

## 【0041】(実施例3) 液体および超臨界の二酸化炭素中の無水マレイン酸の溶解性

3 mLのビューセル(view cell)に0.1033 gの無水マレイン酸を装填した。液体の二酸化炭素を加えてセルを満たしそして加圧した。セルの窓上のわずかな頑固な付着物を除いて、セルを液体二酸化炭素で充填しそして攪拌した後、ほぼ直ちにほぼ完全な溶解が観察された。73℃および2.5 MPaに加熱することで窓の付着物が取り除かれ、それ以後より低い温度において溶解性を調査することができた。たとえば、完全な溶解は、10.8℃かつ5.9 MPaで、および曇りの開始する点は17.2℃および7.4 MPaで観察された。

## 【0042】(実施例4) ポリ(HFP/TFE/MAN)

## A. ポリマー調製

米国特許第5,637,663号の実施例1においてと同一の装置を用いた。2000 gのHFP, 110 gのTFE, 10 mlのトリフルオロ酢酸に溶解した5 gのMAN, および約1.1 gのNF<sub>3</sub>の混合物を1ガロン

かのいずれがまで、徐々に溶媒の量を増加させた。

【0039】

【表1】

の溜めの中で作成した。この混合物の約1120 gを、250℃/96.5 MPaの10 mlの振盪するオートクレーブに125分の期間にわたって通した。生成物を減圧下、150℃において乾燥した後に、80 gの黄色ポリマーが得られた。

【0043】1 g/5 mlのFC-75は還流において大部分が溶解する。

【0044】FC-75中50℃におけるGPCによるMw=88,600

FC-75中50℃におけるGPCによるMn=37,400

メルトインデックス 180℃, 5 kg=7 g/min, クリア, 淡褐色窒素のもとで10℃/minにおけるDSCによるTg=28℃(2回目の加熱) 窒素のもとで10℃/minにおける10%減量温度 420℃

Tm, 窒素のもとで10℃/minにおけるDSCにより検出されなかったヘキサフルオロベンゼン中60℃における<sup>13</sup>C NMR(約161 ppmにおける吸収)により、0.9モル%の無水マレイン酸

<sup>13</sup>C NMRにより、37.7モル%のHFP

<sup>13</sup>C NMRにより、61.4モル%のTFE

生産性 3.8 kg/L/hr (32 lb./gal/hr)

## B. 改善された接着の証拠

上記で調製した3元重合体を、室温で攪拌することにより、Fluorinert(登録商標)FC-40(3M Corp.)中に3重量%で溶解させた。

【0045】約2.5 cm×15 cm×0.31 cmの試験バーを以下の材料から得た: ステンレス・スチール、アルミニウム、ガラス、Crastin(登録商標)PBT(DuPont)、Delrin(登録商標)ポリアセタール(DuPont)、Hytrel(登録商標)、Rynite(登録商標)PET(DuPont)、およびZytel(登録商標)ナイロン(DuPont)。その試験バーはアセトン中ですぐことおよび次に乾燥することにより、清浄にされた。

【0046】それぞれの試験バーの1つのサンプルを、

その長さの2/3を3元重合体溶液の中に浸漬した。そのバーを溶液から取り除き、完全に水気を切らせ、そして150℃の空気循環オープン内に30分間にわたって吊り下げることにより乾燥した。乾燥後に、それぞれのバーをオープンから取り除き、室温まで冷却させ、そして次にFluorinert (登録商標) FC-40 (3M Corp.)中の50:50のHFP:TFE共重合体の3重量%溶液の中に、その長さの1/3を浸漬した。そのバーを溶液から取り除き、完全に水気を切らせ、そして150℃の空気循環オープン内に30分間にわたって吊り下げることにより乾燥した。次に、それぞれのバーをオープンから取り除き、室温まで冷却させた。これはほぼ等しい長さの3つの部分で構成されるそれぞれのバーを与えた。1つの部分は被覆されておらず、1つの部分は3元重合体の薄い被膜のみで被覆されており、および50:50のHFP:TFE共重合体の上塗りが続いて起きた3元重合体の第1の被膜を有する1つの部分であった。

【0047】3元共重合体被膜および50:50のHFP:TFE共重合体の上塗りを伴う3元重合体被膜の双方は、全ての試験バーに強く接着し、および指の爪でこすり落とすことによつては除去することができなかった。

【0048】全ての試験バーは、次に1時間にわたって熱湯中に置かれた。それらは水から取り除かれ、軽くたたかれて乾燥され、そして室温に冷却させられた。全てのバーをASTM D3359方法Bのかき傷試験にかけた。そこでは被膜内に交差する格子をかき傷で付けて、接着テープを付着させ、そして除去し、そしてその表面を被覆の剥落について検査した。3元共重合体被膜または50:50のHFP:TFE共重合体の上塗りを伴う3元重合体被膜のいずれについても、いずれのサンプルについても剥落は観察されなかった。Eberhard Faber No. 101消しゴムを全てのサンプル上の被膜にこすりつけた。その被膜をこすり落とすことができたRynite (登録商標) およびDelrin (登録商標) のサンプルを除く全てのサンプルについて、3元共重合体被膜および50:50のHFP:TFE共重合体の上塗りを伴う3元重合体被膜の双方が、無傷のままであった。

【0049】最初に3元重合体の被膜を付着することなしに、試験バーのそれぞれに50:50のHFP:TFE共重合体被膜を上記の方法で付着させそして乾燥させるときには、強く結合されるアルミニウム試験バーを除いて、その被膜は全てのバーから指の爪でこすり落とすことによって容易に除去される。これは、溶液被覆された3元重合体および50:50のHFP:TFE共重合体溶液の被覆が続いて起きた3元重合体の第1の被膜が、広範な種類の基体上の50:50のHFP:TFE共重合体の単一被膜よりも良好であることを証明してい

る。

【0050】(実施例5) ポリ(HFP/VF2/MAN)

A. ポリマーの調製

米国特許第5,637,663号の実施例1においてと同一の装置を用いた。2000gのHFP、160gのVF2、10mlのトリフルオロ酢酸中に溶解した5gのMAN、および1.1gのNF<sub>3</sub>の混合物を1ガロンの容器(2)の中に作成した。250℃/96.5MPaの10mlの振盪するオートクレーブに89分の期間にわたって、この混合物の約908gを通じた。その生成物を減圧下150℃において乾燥した後に、111gの淡黄色ポリマーが得られた。

【0051】室温における1g/5mlのCF<sub>3</sub>CFHCFHCF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、疊りを有する溶液

25℃におけるCF<sub>3</sub>CFHCFHCF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>中の内部粘度は0.182

メルトインデックス 150℃、5kg=3.1g/分、クリア、淡黄色、弾力性のある

窒素下の10℃/minにおけるDSCによるT<sub>g</sub>=5℃(2回目の加熱)

窒素下の10℃/minにおける10%減量温度 410℃

T<sub>m</sub>、窒素のもとで10℃/minにおけるDSCにより検出されなかったヘキサフルオロベンゼン中60℃における<sup>13</sup>C NMR(約160~170ppmにおける複雑な吸収)により、約1.6モル%の無水マレイン酸

<sup>13</sup>C NMRにより、47.4モル%のHFP

<sup>13</sup>C NMRにより、51.6モル%のVF2

生産性 7.5kg/L/hr(62lb./gal/hr)

B. 改善された接着の証拠

上記で調製された3元重合体を室温で攪拌することによりアセトン中に3重量%で溶解させた。

【0052】以下の材料の約2.5cm×15cm×0.31cmのバーを得た:ステンレス・スティール、アルミニウム、ガラス、Crastin (登録商標) PBT(DuPont)、Delrin (登録商標) ポリアセタール(DuPont)、Hytrel (登録商標)、Rynite (登録商標) PET(DuPont)、およびZytel (登録商標) ナイロン(DuPont)。アセトン中ですすぐことそして次に乾燥することにより、試験バーを清浄にした。

【0053】それぞれの試験バーの1つのサンプルを、その長さの2/3を3元重合体溶液の中に浸漬した。そのバーを溶液から取り除き、完全に水気を切らせ、そして150℃の空気循環オープン内に30分間にわたって吊り下げることにより乾燥した。乾燥後に、それぞれのバーをオープンから取り除き、室温まで冷却させ、そして次にFluorinert (登録商標) FC-40 (3M Corp.)中の50:50のHFP:TFE共重合体の3

重量%溶液中に、その長さの1/3を浸漬した。そのバーを溶液から取り除き、完全に水気を切らせ、そして150℃の空気循環オープン内に30分間にわたって吊り下げるにより乾燥した。それぞれのバーをオープンから取り除き、室温まで冷却させた。これはおおよそ等しい長さの3つの部分で構成されるそれぞれのバーを与えた。1つの部分は被覆されておらず、1つの部分は3元重合体の薄い被膜のみで被覆されており、および50:50のHFPP:TFE共重合体の上塗りが続いて起きた3元重合体の第1の被膜を有する1つの部分であった。

【0054】3元共重合体被膜および50:50のHFPP:TFE共重合体の上塗りを伴う3元重合体被膜の双方は、全ての試験バーに強く接着し、および指の爪でこすり落とすことによっては除去することができなかった。

【0055】全ての試験バーは、次に1時間にわたって熱湯中に置かれた。それらは水から取り除かれ、軽くたたかれて乾燥され、そして室温に冷却させられた。全てのバーをASTM D3359方法Bのかき傷試験にかけた。そこでは被膜内に交差する格子をかき傷で付けて、接着テープを付着させ、そして除去し、そしてその表面を被覆の剥落に関して検査した。3元共重合体被膜または50:50のHFPP:TFE共重合体の上塗りが続いた3元重合体被膜のいずれに関しても、いずれのサンプルについても剥落は観察されなかった。Eberhard Faber No. 101消しゴムを全てのサンプル上の被膜にこすりつけた。その被膜をこすり落とすことができたRynite (登録商標) およびDelrin (登録商標) のサンプルを除く全てのサンプルについて、3元共重合体被膜および50:50のHFPP:TFE共重合体トップコートに伴う3元重合体被膜の双方が、無傷のままであった。

【0056】最初に第1の被膜を付着することなしに、試験バーのそれぞれに50:50のHFPP:TFE共重合体被膜を上記の方法で付着させそして乾燥させるときには、強く結合されるアルミニウム試験バーを除いて、その被膜は全てのバーから指の爪でこすり落とすことによって容易に除去される。

【0057】(実施例6) ポリ(TFE/PPVE/MAN)

あらかじめ冷却された400mlの圧力容器に、100mlのトリフルオロ酢酸に溶解した5gのMANおよびCF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>に溶解した約0.1MのHFPOdP溶液の5mlを装填した。そのチューブを冷却し、排気して、そして次に5gのPPVEおよび50gのTFEを加えた。40℃に約4時間にわたって加熱することが、1.32MPaの最大圧力を与え、それは実験の過程を通して1.23MPaまで減少した。生成物を濾過し、アセトンで洗浄し、そして最後に

真空オープン中75℃において乾燥した。これは11.8gのポリマーを与え、燃焼分析によればそれは0.39%の水素を含有した。(モル比)5:1のTFE/MANポリマーは約0.34%の水素を含有したであろう。372℃における15kgの重量を用いたメルトインデックス試験はいかなるポリマーをもほとんど押出さず、0.01g/分で暗褐色の押出物を与えた。300℃においてKaptan (登録商標) ポリイミドフィルム間でフィルムを圧縮する試みがなされたときに、不完全な融着が観察された。

【0058】(実施例7) ポリ(TFE/PPVE/MAN)

あらかじめ冷却された400mlの圧力容器に、100mlのトリフルオロ酢酸に溶解した1gのMANおよびCF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>に溶解した約0.1MのHFPOdP溶液の5mlを装填した。そのチューブを冷却し、排気して、そして次に5gのPPVEおよび50gのTFEを加えた。

【0059】40℃に約4時間にわたって加熱することが、上昇する途中21℃において1.02MPaの最大圧力を与え、それは実験の過程を通して40℃における441kPaまで減少した。生成物を濾過し、アセトンで洗浄し、CFC1<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub>Fで洗浄し、そしてついには真空オープン中100℃において乾燥した。これは49gのポリマーを与えた。ポリマー中に6.9重量%のPPVEおよび酸無水物帯の標準として無水コハク酸を用いることができるという仮定のもとで推定0.35重量%の無水マレイン酸が、赤外分析により見いだされた。372℃における10kgの重量を用いたメルトインデックス試験は、0.09g/分で暗褐色で強靱な押出物を与えた。300℃においてKaptan (登録商標) シート間で圧縮されたフィルムは黄色で、適度に強靱であり、およびKaptan (登録商標) に対して完全に付着した。

【0060】(実施例8) ポリ(TFE/PPVE/MAN)

あらかじめ冷却された400mlの圧力容器に、1gの無水マレイン酸およびCF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>に溶解した約0.14MのHFPOdP溶液の5mlを装填した。そのチューブを冷却し、排気して、そして次に5gのPPVE、50gのTFEおよび175gの二酸化炭素を加えた。その圧力容器を、-47℃および855kPaの圧力から260分後に30.8℃および6.96MPaまで暖まることができるように振盪した。そのオートクレーブをガス抜きすると、不確定の量の生成物が出てきて、そして脆くて微細な粉末としてガスとともに失われた。容器中の残された白色粉末をアセトンで洗浄し、CFC1<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub>Fで洗浄し、そしてついには真空オープン中150℃において週末を通して乾燥し、5.47gのポリマーを与えた。ポリマー中に

2. 9重量%のPPVEおよび酸無水物帯の標準として無水コハク酸を用いることができるという仮定のもとで推定2.3重量%のMANが、赤外分析により見いだされた。窒素のもとで10℃/分におけるDSC実験は、その2回目の加熱において266℃にその主要な融解吸熱を有した。

【0061】(実施例9) ポリ(TFE/E/MA N)

あらかじめ冷却された400mlの压力容器に、100mlのトリフルオロ酢酸中に溶解した2gのMANおよびCF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCFHCFCF<sub>3</sub>に溶解した約0.1MのHFPOdP溶液の5mlを装填した。そのチューブを冷却し、排気して、そして次に14gのエチレンおよび50gのTFEを加えた。約4時間にわたって40℃に加熱することが、41℃において2.99MPaの最大圧力を与え、それは実験の過程を通して40℃における2.28MPaにさらに減少した。生成物を濾過し、アセトンで洗浄し、CFC1<sub>2</sub>CC1<sub>2</sub>Fで洗浄し、そしてついには真空オーブ中100℃において乾燥した。これは20gのポリマーを与えた。酸無水物帯の標準として無水コハク酸を用いることができるという仮定のもとで推定0.65重量%のMANが、赤外分析により見いだされた。

【0062】(実施例10) ポリ(TFE/E/MA N)

あらかじめ冷却された400mlの压力容器に、100mlのトリフルオロ酢酸中に溶解した1gのMANおよびCF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCFHCFCF<sub>3</sub>に溶解した約0.2MのHFPOdP溶液の5mlを装填した。そのチューブを冷却し、排気して、そして次に14gのエチレンおよび50gのTFEを加えた。約4時間にわたって40℃に加熱することが、46℃において2.65MPaの最大圧力を与え、それは実験の過程を通して40℃における2.43MPaにさらに減少した。生成物を濾過し、アセトンで洗浄し、CFC1<sub>2</sub>CC1<sub>2</sub>Fで洗浄し、そしてついには真空オーブ中150℃において乾燥した。これは16gのポリマーを与えた。酸無水物帯の標準として無水コハク酸を用いることができるという仮定のもとで推定1.5重量%のMANが、赤外分析により見いだされた。

【0063】(実施例11) ポリ(TFE/E/MA N)

あらかじめ冷却された400mlの压力容器に、100mlのトリフルオロ酢酸中に溶解した0.5gのMANおよびCF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCFHCFCF<sub>3</sub>に溶解した約0.14MのHFPOdP溶液の5mlを装填した。そのチューブを冷却し、排気して、そして次に14gのエチレンおよび50gのTFEを加えた。約4時間にわたって40℃に加熱することが、30℃において2.32MPaの最大圧力を与え、それは実験の過程を通して4

0℃における1.43MPaにさらに減少した。生成物を濾過し、アセトンで洗浄し、CFC1<sub>2</sub>CC1<sub>2</sub>Fで洗浄し、そしてついには真空オーブ中150℃において2から3日にわたって乾燥した。これは20.9gのポリマーを与えた。酸無水物帯の標準として無水コハク酸を用いることができるという仮定のもとで推定0.3重量%のMANが、赤外分析により見いだされた。

【0064】(実施例12) ポリ(TFE/E/MA N)

あらかじめ冷却された400mlの压力容器に、100mlのトリフルオロ酢酸中に溶解した0.25gのMANおよびCF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCFHCFCF<sub>3</sub>に溶解した約0.14MのHFPOdP溶液の5mlを装填した。そのチューブを冷却し、排気して、そして次に14gのエチレンおよび50gのTFEを加えた。約4時間にわたって40℃に加熱することが、29℃において2.46MPaの最大圧力を与え、それは実験の過程を通して40℃における1.85MPaにさらに減少した。生成物を濾過し、アセトンで洗浄し、CFC1<sub>2</sub>CC1<sub>2</sub>Fで洗浄し、そしてついには真空オーブ中150℃において2から3日にわたって乾燥した。これは24.1gのポリマーを与えた。酸無水物帯の標準として無水コハク酸を用いることができるという仮定のもとで推定0.3重量%のMANが、赤外分析により見いだされた。

【0065】(実施例13) ポリ(TFE/PPVE/MAC)

あらかじめ冷却された400mlの压力容器に、100mlのトリフルオロ酢酸中に溶解した1gのMACおよびCF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCFHCFCF<sub>3</sub>に溶解した約0.16MのHFPOdP溶液の5mlを装填した。そのチューブを冷却し、排気して、そして次に5gのPPVEおよび50gのTFEを加えた。約4時間にわたって40℃に加熱することが、29℃において1.06MPaの最大圧力を与え、それは実験の過程を通して40℃における62kPaにさらに減少した。生成物を濾過し、アセトンで洗浄し、CFC1<sub>2</sub>CC1<sub>2</sub>Fで洗浄し、そしてついには減圧下で乾燥して、49gの白色ポリマーを与えた。赤外分析が、1790、1765および1747cm<sup>-1</sup>に最高点を有する広い帯を見だし、それは定量化することが困難であった。372℃において15kgの重量を用いるメルトインデックス試験は、押出なしに暗褐色のプラグを与えた。

【0066】(実施例14) ポリ(TFE/PMVE/MAN)

あらかじめ冷却された400mlの压力容器に、100mlのトリフルオロ酢酸中に溶解した1gのMANおよびCF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCFHCFCF<sub>3</sub>に溶解した約0.16MのHFPOdP溶液の5mlを装填した。そのチューブを冷却し、排気して、そして次に75gのPMVEおよび50gのTFEを加えた。約4時間にわたって

40℃に加熱することが、34℃において1.12MPaの最大圧力を与え、それは実験の過程を通して40℃における931kPaにさらに減少した。生成物を濾過し、Waring（登録商標）ブレンダー中で200mlのメタノールで2回、200mlのアセトン1回、200mlの $\text{CFCl}_2\text{CCl}_2\text{F}$ で2回洗浄し、そして次に減圧下で乾燥して31gの白色ポリマーを与えた。250℃における5kgの重量を用いたメルトインデックス試験が、強靱で、発泡した、無着色の押出物を1.3g/分で与えた。酸無水物帯の標準として無水コハク酸を用いることができるという仮定のもとで推定0.3重量%のMANが、赤外分析により見いだされた。

【0067】（実施例15）ポリ(TFE/PDD/MA)

あらかじめ冷却された400mlの圧力容器に、50mlのトリフルオロ酢酸中に溶解した0.25gのMAN、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCFHCF}_3$ に溶解した約0.13Mの $\text{HFPOdP}$ 溶液の5ml、および25ml(43g)のPDDを装填した。そのチューブを冷却し、排気して、そして次に8gのTFEを加えた。約8時間において40℃に加熱することが、7℃において159kPaの最大圧力を与え、それは7kPaに減少し、そして次に実験の過程を通して40℃における124kPaに上昇した。湿ったポリマーの塊を、Waring（登録商標）ブレンダー中で、200mlのアセトンで3回、および200mlの $\text{CFCl}_2\text{CCl}_2\text{F}$ で3回洗浄し、そして次に終夜で150℃の真空オーブン中で乾燥して35gの灰色がかった白のポリマーを与えた。このポリマーの0.2gのサンプルは、2mlの $\text{FC-40}$ とともに終夜でローリングした後に、粘稠な溶液を与える。赤外分析はMAN含有量を与えるのに利用できなかった。1897 $\text{cm}^{-1}$ の酸無水物帯が異常にシャープでそして1919 $\text{cm}^{-1}$ の妨害する未知の帯に近く、そして1822 $\text{cm}^{-1}$ 帯は非常に強くかつオフスケールである。

【0068】このポリマーのサンプルを、痕跡量のテトラメチルシラン(TMS)を含有するヘキサフルオロベンゼンに溶解した。60℃におけるこの溶液の $^{13}\text{C}$  NMRを次に用いてポリマー組成を決定した。内部TMSに対する162.5ppmにおける単一線のカルボニル吸収に基づいて、マレイン酸含有量は0.8モルパーセントであり、1:3:3:1の $\text{CF}_3$ の4重線の最も低磁場の125.8ppmのピークに基づいてPPDの含有量は54.7モルパーセントであり、104から126ppmまでを積分し、そしてPDDによる重なりを修正した後にTFEの含有量が44.5モル%であることが見いだされた。

【0069】（実施例16）冷却された400mlの圧力容器内に、0.1gのPerca dox（-16開始剤、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシ

ジカーボネート)、および10.0gの無水マレイン酸を添加した。その容器を排気し、そして約-40℃に冷却した。40gのTFEおよび275gの二酸化炭素をその容器に加えた。かき混ぜている間、その容器は55℃に加熱され、および5時間にわたり保持された。回収された材料は真空オーブン中で加熱され、それは褐色への色の変化に伴われた重量の著しい減少をもたらした。その材料はアセトンに可溶であることが見いだされた。 $^{19}\text{F}$  NMRはTFEの連続および炭化水素基に隣接した $-\text{CF}_2-$ の連鎖の存在を明らかにした。FTIRは酸無水物構造の存在を示した。

【0070】（実施例17）冷却した400mlの圧力容器に対して、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCFHCF}_3$ 中に溶解した $\text{HFPOdP}$ の6.9重量%混合物を2.5gおよび0.1gの無水マレイン酸を添加した。その容器は排気され、そして約-40℃に冷却され、そして273gの二酸化炭素、40gのTFEおよび12gのエチレンを添加した。かき混ぜている間、周囲の空気をその容器に噴きつけた。その容器が25℃に接近したときに、発熱反応の結果、それぞれ約48℃および20MPaのピーク温度および圧力までの温度の迅速な上昇が起きた。温度および圧力により示されるように、大部分の反応は4時間以内に完了した。合計16時間の後に、その容器はガス抜きされ、そして32.9gの白色材料が回収された。そのポリマーは、10℃/分の加熱および冷却速度を用いたDSCにより2回目の加熱時に測定されたように280℃の融点を有した。300℃における0.10mm厚さのフィルムサンプルをプレスするときに、その共重合体をアルミニウム板から除去することができず、そしてKapton（登録商標）ポリイミドフィルムに対して頑強に接着することさえ観察された。IRによる無水マレイン酸含有量の分析は、無水コハク酸として示される0.1重量%であった。IRにより決定されたようにTFE含有量は77重量%であった。

【0071】（実施例18）冷却した400mlの圧力容器に対して、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCFHCF}_3$ 中に溶解した $\text{HFPOdP}$ の6.9重量%混合物を2.5gおよび0.1gの無水マレイン酸を添加した。その容器は排気され、そして約-40℃に冷却され、そして265gの二酸化炭素、50gのTFEおよび10gのPEVEを添加した。かき混ぜている間、周囲の空気をその容器に噴きつけた。その容器が18℃に接近したときに、発熱反応の結果、それぞれ約65℃および19MPaのピーク温度および圧力までの温度の迅速な上昇が起きた。温度および圧力により示されるように、大部分の反応は1時間以内に完了した。合計16時間の後に、その容器はガス抜きされ、そして43.7gの白色材料が回収された。そのポリマーは、10℃/分の加熱および冷却速度を用いたDSCにより2回目の加

熟時に測定されたように307℃の融点を有した。350℃において0.10mm厚さのサンプルをプレスするときに、その共重合体がKaptan（登録商標）ポリイミドフィルムに対してははっきりと接着することが観察された。IRによる無水マレイン酸含有量の分析は、無水コハク酸として示される0.13重量%であった。IRにより決定された組成はポリマー中の3.0重量%のPEVEであった。

【0072】（実施例19）冷却した400mlの圧力容器に対して、 $C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCFHCFC_3$ 中に溶解した $HFPOdP$ の6.9重量%混合物を2.5gおよび1.0gの無水マレイン酸を添加した。その容器は排気され、そして約-40℃に冷却され、そして262gの二酸化炭素、50gのTFEおよび12gのPEVEを添加した。かき混ぜている間、周囲の空気をその容器に噴きつけた。その容器が20℃に接近したときに、発熱反応の結果、それぞれ約27℃および9.1MPaのピーク温度および圧力までの温度の中程度の上昇が起きた。温度および圧力により示されるように、大部分の反応は1時間以内に完了した。合計19時間の後に、その容器はガス抜きされ、そして37.5gの白色材料が回収された。そのポリマーは、10℃/分の加熱および冷却速度を用いたDSCにより2回目の加熱時に測定されたように273℃の融点を有した。335℃において0.10mm厚さのサンプルをプレスするときに、その共重合体がKaptan（登録商標）ポリイミドフィルムに対して頑強に接着し、および著しく変色することが観察された。IRによる無水マレイン酸含有量の分析は、無水コハク酸として示される1.7重量%であった。IRにより決定されたように組成はポリマー中の3.1重量%のPEVEであった。

【0073】（実施例20）1リットルの垂直に攪拌される反応機に2.0gの無水ジクロロマレイン酸を装填し、そして蓋をした。数回二酸化炭素を充填させそしてガス抜きすることによって、その反応機は二酸化炭素でパージされた。その反応機は40℃に加熱され、そして攪拌機は800rpmにおいて始動された。次にその反応機は、189gのTFE、480gの二酸化炭素および1.92gのエタンを有するTFE/二酸化炭素/エタン混合物を用いて1300psig（9.1MPa）の圧力に装填され、そして32mLのパーフルオロ（エチルビニルエーテル）を注入した。次に、 $C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCFHCFC_3$ 中の $[C_3F_7CF_2CF_2OCF(CF_3)COO]_2$ 開始剤の0.68重量%溶液の15mLを注入した。この量の開始剤溶液が注入されたときに、その溶液の添加の速度は0.16mL/分に減少し、そしてこの開始剤の供給は重合の最後まで継続された。TFE/二酸化炭素の混合物の供給が、TFEの116g/時間および二酸化炭素の77g/時間の速度で同様に開始され、そして1.5

時間にわたって継続された。1.5時間の後、全ての供給および攪拌機を停止し、その反応機をガス抜きしてそして開放し、そして真空オープン中100℃において1時間にわたって不揮発化した後に139gのポリマーが白色粉末として回収された。フーリエ変換赤外分光法により決定されるように、そのTFE共重合体は2.3重量%のPEVEおよび0.10重量%の無水ジクロロマレイン酸を含有した。2160gの付加を用いたMFR（溶融流量）測定（ASTM D-3307にしたがって行われた）をベースとしたMV（溶融粘度）は $3.00 \times 10^3 Pa \cdot s$ であり、および $T_m$ は307℃であった。

【0074】（実施例21） 無水マレイン酸を伴うフッ化ビニル

400mlのオートクレーブに0.5gの無水マレイン酸を装填し、-20℃未満に冷却し、Freon（登録商標）E1中の~0.16Mの $HFPOdP$ を5ml装填し、密封し、排気し、そして150gの二酸化炭素および75gのフッ化ビニルを満たした。室温における24時間の攪拌が、低密度の白色固体をもたらした。それは減圧下の終夜の乾燥の後に35gの重さがあった。無水コハク酸が酸無水物帯のための標準として用いることができると仮定して、IR分析はポリマー中の無水マレイン酸を~0.3重量%と推定した。

【0075】（実施例22）無水マレイン酸を伴うTFE/CTFE

400mlのオートクレーブに0.5gの無水マレイン酸を装填し、-20℃未満に冷却し、Freon（登録商標）E1中の~0.16Mの $HFPOdP$ を5ml装填し、密封し、排気し、そして150gの二酸化炭素、50gのクロロトリフルオロエチレン、および25gのTFEを満たした。室温における24時間の攪拌が、白色固体を与え、それは減圧下の150℃における終夜の乾燥の後に6gの重さがあった。元素分析：分析値22.93%C、0.09%H、17.50%Cl、55.78%F；計算値（CTFE）54（TFE）42（MAN）4：22.96%C、0.07%H、17.59%Cl、57.61%F。

【0076】（実施例23） 無水マレイン酸を伴うHFP/VF2

400mlのオートクレーブに0.5gの無水マレイン酸を装填し、-20℃未満に冷却し、Freon（登録商標）E1中の~0.16Mの $HFPOdP$ を5ml装填し、密封し、排気し、そして75gのフッ化ビニリデンおよび50gのHFPを満たした。室温における終夜の攪拌が、白色固体をもたらした。それは減圧下における終夜の乾燥の後に72gの重さがあった。無水コハク酸が酸無水物帯のための標準として用いることができると仮定して、IR分析はポリマー中の無水マレイン酸を~0.7重量%と推定した。5kgの重さを用いたメルト



インデックス装置内で372℃における流れが観測できず、非常に高分子量であるかまたは熱架橋することのいずれかであると示唆された。窒素下で10℃/分における2回目の加熱時に109℃のDSCによる融点が観察された。

【0077】(実施例24) 無水マレイン酸を伴うVF2

400mlのオートクレーブに0.5gの無水マレイン酸を装填し、-20℃未満に冷却し、Freon(登録商標)E1中の~0.16MのHFPOdPを5ml装填し、密封し、排気し、そして75gのフッ化ビニリデンおよび150gの二酸化炭素を満たした。室温における終夜の攪拌が、白色固体をもたらし、それは減圧下における終夜の乾燥の後に44gの重さがあった。窒素下で10℃/分における2回目の加熱時に175℃のDSCによる融点が観察された。

【0078】(実施例25) 無水マレイン酸を伴うTFE/VF2

400mlのオートクレーブに0.5gの無水マレイン酸を装填し、-20℃未満に冷却し、Freon(登録商標)E1中の~0.16MのHFPOdPを5ml装填し、密封し、排気し、そして32gのフッ化ビニリデン、50gのTFEおよび150gの二酸化炭素を満たした。室温における終夜の攪拌が、白色固体をもたらし、それは減圧下における終夜の乾燥の後に67gの重さがあった。無水コハク酸が酸無水物帯のための標準として用いることができると仮定して、IR分析はポリマー中の無水マレイン酸を~0.07重量%と推定した。5kgの重さを用いたメルトインデックス装置内で372℃における流れが観測できず、非常に高分子量であるかまたは熱架橋することのいずれかであると示唆された。窒素下で10℃/分における2回目の加熱時に192℃のDSCによる融点が観察された。

【0079】(実施例26) 無水マレイン酸を伴うTFE/VF2

400mlのオートクレーブに1gの無水マレイン酸を装填し、-20℃未満に冷却し、Freon(登録商標)E1中の~0.16MのHFPOdPを5ml装填し、密封し、排気し、そして64gのフッ化ビニリデン、50gのTFEおよび150gの二酸化炭素を満たした。室温における終夜の攪拌が、白色固体をもたらし、それは減圧下における終夜の乾燥の後に90gの重さがあった。無水コハク酸が酸無水物帯のための標準として用いることができると仮定して、IR分析はポリマー中の無水マレイン酸を~0.3重量%と推定した。5kgの重さを用いたメルトインデックス装置内で372℃における流れが観測できず、上述の実施例21のように、非常に高分子量であるかまたは熱架橋することのいずれかであると示唆された。窒素下で10℃/分における2回目の加熱時に160℃のDSCによる融点が観察

された。

【0080】(実施例27) 無水マレイン酸を伴うCTFE/エチレン

400mlのオートクレーブに0.5gの無水マレイン酸を装填し、-20℃未満に冷却し、Freon(登録商標)E1中の~0.16MのHFPOdPを5ml装填し、密封し、排気し、そして59gのクロロトリフルオロエチレン、14gのエチレンおよび135gの二酸化炭素を満たした。室温における終夜の攪拌が、白色固体をもたらし、それは減圧下における終夜の乾燥の後に50gの重さがあった。無水コハク酸が酸無水物帯のための標準として用いることができると仮定して、IR分析はポリマー中の無水マレイン酸を~0.2重量%と推定した。5kgの重さを用いたメルトインデックス装置内で235℃における流れは1.5g/分であった。窒素下で10℃/分における2回目の加熱時に223℃におけるDSCによる融点が観察された。元素分析: 測定値: 34.28%C、2.98%H、23.69%C1、39.35%F; 計算値(CTFE)50(E)55(MA)1:34.43%C、3.00%H、23.75%C1、38.18%F。

【0081】(実施例28) 無水マレイン酸を伴うHFP/VF2

400mlのオートクレーブに1gの無水マレイン酸を装填し、-20℃未満に冷却し、Freon(登録商標)E1中の~0.16MのHFPOdPを5ml装填し、密封し、排気し、そして64gのフッ化ビニリデンおよび200gのHFPを満たした。50℃における終夜の攪拌が、白色固体を与え、それは減圧下における3から4日にわたる乾燥の後に7.9gの重さがあった。アセトン溶液の<sup>13</sup>C NMR分析が、11モル%の無水マレイン酸、17モル%のヘキサフルオロプロピレン、および72モル%のフッ化ビニリデンを見いだした。5kgの重さを用いたメルトインデックス装置内で150℃における流れは4.6g/分であった。窒素下で10℃/分における2回目の加熱において、231℃におけるDSCによる融点が観察された。

【0082】

【発明の効果】本発明は、無水マレイン酸または酸のための溶媒として過フッ素化されたアルキルカルボン酸、液体または超臨界のヘキサフルオロプロピレンまたは二酸化炭素を用いることにより、従来実用的な方法がなかったフッ素化されたオレフィンと、無水マレイン酸、マレイン酸、無水ジクロロマレイン酸またはジクロロマレイン酸との新規な共重合体の製造方法を提供する。

【0083】本発明のポリマーはフルオロポリマーの接着剤すなわち相溶化剤として有用であり、種々の基体に対して単独では充分な接着力を持たないHFP:TFEの50:50被膜剤を、本発明のポリマーの被膜上にその被膜剤を被覆することで、強固な接着および高いかき



傷に対する抵抗性を有する被膜を得る顕著な効果を有する。

【0084】さらに本発明のポリマーは、単独の被膜剤

としても有用であり、種々の基体に対して強い接着力を有し、およびその被膜は高いかき傷に対する抵抗性を有する。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C O 9 D 127/18

C O 9 D 127/18

127/20

127/20

135/00

135/00

//(C O 8 F 214/28

214:26

222:06)

(C O 8 F 214/28

214:26

214:22

222:06)

(C O 8 F 214/28

214:26

210:02

222:06)

(72)発明者 ポール ダグラス ブラザーズ

アメリカ合衆国 19317 ペンシルヴァニア

州 チャッツ フォード ミルブルック

ドライブ 112

(72)発明者 コーリン アノリック

アメリカ合衆国 19899 デラウェア州

ウィルミントン ノース フランクリン

ストリート 815

(72)発明者 チャールズ ダブリュ. スチュワート,  
サー

アメリカ合衆国 19711 デラウェア州

ニューアーク ジョブズ レーン 4